

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НА СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ОБМЕН В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ. АНАЛИЗ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛОВ ПО ТРАЕКТОРИЯМ ФЕЙНМАНА

С. В. Шевкунов *

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 9 сентября 2014 г.

Методом интегралов по траекториям, из первых принципов выполнено компьютерное моделирование смешанных квантовых состояний модельных квантовых точек размером 1–5 нм эллипсоидальной формы с «мягкими» стенками, содержащих два и три квантово-неразличимых нерелятивистских электрона. Расчет свободен от одноэлектронного приближения и приближений теории среднего поля, проведен с принципиально точным учетом кулоновских, обменных корреляций всех порядков и спиновой переменной. Получены распределения по собственным функциям оператора квадрата спина и равновесные значения спинового числа в зависимости от формы квантовой точки и температуры. Полный набор симметризованных по перестановкам базисных функций в соответствии со спином системы получен действием операторов симметрии Юнга. Зависимость энергии от формы квантовой точки соответствует отрицательному знаку поверхностного натяжения на ее границе. Расчет показывает, что спиновая магнитная восприимчивость в системе двух электронов сильно убывает для квантовых точек сферической формы («спаривание» спинов), а температурные зависимости имеют ярко выраженный максимум, положение которого зависит от формы квантовой точки. Для трех электронов в области сплюснутой формы квантовой точки наблюдается инверсия энергетических уровней спиновых состояний, которая отражается на спиновой магнитной восприимчивости. Результаты свидетельствуют о сильной зависимости энергии коллективных спиновых состояний электронов от детального учета обменных и кулоновских пространственных корреляций.

DOI: 10.7868/S0044451015050158

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фундаментальным закономерностям в поведении электронов в системах наноскопических размеров вызван стремительным развитием нанoeлектронных технологий, основанных на плоских гетероструктурах [1] и квантовых точках [2–4]. Диапазон их технических применений простирается от полупроводниковых лазеров и светодиодов до перспектив построения принципиально новых устройств хранения информации. На основе флуоресцирующих квантовых точек создается новое поколение дисплеев, которые должны прийти на смену жидкокристаллическим экранам [5]. Флуоресцирующие квантовые точки находят применение в медицине в качестве биомаркеров [6, 7]. Квантовые точки с дискретными устойчивыми электронными состояниями

(кубиты) рассматриваются как основа создания логических элементов в процессорах сверхбыстродействующих компьютеров [8].

Спиновые переходы являются одним из перспективных для технологических применений свойством квантовых точек. Малое время «переключения» (порядка 10^{-7} с), полная обратимость перехода и малое энергопотребление делают это явление перспективным для построения нового поколения компактных высокоскоростных микроэлектронных устройств хранения информации. Ключевое значение для корректного описания спиновых состояний имеет детальный учет обменных эффектов. Именно различие в типе перестановочной симметрии координатной части волновой функции является причиной различия в энергии и статистическом весе различных спиновых состояний. Разница в энергии может быть незначительна, и поэтому ее количественный расчет требует скрупулезного подхода, основанного

*E-mail: shevk54@mail.ru

на первых принципах. Примером служит явление спинового кроссовера в комплексах на основе ионов переходных элементов, содержащих в электронных оболочках d -электроны. Такие системы способны демонстрировать трансформации между устойчивыми состояниями, обладающими близкими значениями энергии, но кардинально различающимися по величине спина [9–12]. В частности, в некоторых соединениях железа с азотом или серой в форме октаэдрических координационных узлов, фиксированных в кристаллических матрицах различного типа, наблюдаются два долгоживущих устойчивых спиновых состояния — низкоспиновое ($S = 0$) и высокоспиновое ($S = 1$).

Все переходы между спиновыми состояниями разделяют на два класса — непрерывные и скачкообразные. Переход индуцируется относительно слабыми внешними воздействиями, магнитным или электрическим полем, электромагнитным излучением [13–16], вариациями температуры [17] или давлением [18]. Для инициирования спинового перехода в отдельной молекуле применяется технология сканирующей электронной туннельной микроскопии [19–21]. Спиновый кроссовер сопровождается резким изменением магнитных свойств и иногда электропроводности [21–24]. Некоторые бистабильные соединения с термоиндукционным спиновым кроссовером обладают еще и термохромизмом — способностью изменять окраску. Данные магнитометрических измерений, мессбауэровской и ИК-спектроскопии [25] свидетельствуют о высокой чувствительности спиновых состояний к структуре силового поля в области координационного узла. Несмотря на очевидные перспективы явления спинового кроссовера в современных технологиях, фундаментальные закономерности влияния формы удерживающего электроны поля на их спиновое состояние остаются почти неизученной областью. Причины наметившегося здесь отставания в построении количественной теории лежат в повышенных требованиях к точности описания обменно-корреляционных эффектов. Возможности количественного описания обменных эффектов являются ключом к целому ряду фундаментальных явлений. В качестве одного из наиболее известных примеров следует назвать сверхтекучесть в гелии. В терминах интегралов по траекториям сверхтекучая компонента представляет собой бесконечный цикл сцепленных виртуальных траекторий [26–28].

Пространственные размеры квантовых точек превышают атомарные на 1–3 порядка. Увеличенные пространственные размеры приводят к

уменьшению расстояний между энергетическими уровнями. В квантовых точках они охватывают диапазон энергий квантов видимой части спектра и приближаются к энергии теплового движения. В этих условиях термические флуктуации могут оказывать существенное влияние и должны учитываться в теоретическом описании. В то время как в электронных оболочках атомов влияние кулоновских и обменных корреляций между электронами в значительной степени ослаблено сильным электрическим полем ядра, в квантовых точках такого сильного источника фонового поля нет.

Одноэлектронное приближение предполагает возможность представления волновой функции системы электронов в виде произведения волновых функций отдельных электронов, что означает нескоррелированное движение частиц. Если в атомных и молекулярных системах применение методов квантовой химии, основанных на одноэлектронном приближении и приближении среднего поля Хартри–Фока с последующим учетом межэлектронных корреляций в качестве поправок, оправдано, то в квантовых точках обменно-корреляционные эффекты должны закладываться в теорию как ведущий фактор и описываться из первых принципов. Удовлетворить этим требованиям на основе традиционного квантовомеханического подхода в терминах волновых функций Шредингера вряд ли возможно, ибо это сопряжено с колоссальными объемами вычислений и поэтому представляется практически неосуществимой задачей. Принципиально точное описание перестановочной симметрии (обмена) и межэлектронных корреляций предполагает предварительную симметризацию волновых функций и отказ от одноэлектронного приближения. Симметризация по перестановкам требует построение искомым волновых функций в виде линейных комбинаций, содержащих более $N!$ слагаемых, с которыми в процессе решения уравнения Шредингера необходимо производить трудоемкие операции. Для учета термических флуктуаций требуется сначала многократно решить уравнение, по крайней мере, для первых квантовых состояний [29] и затем вычислить статистические средние по этим состояниям. Выполнение такой программы при отказе от одноэлектронного приближения практически неосуществимо. В то же время без детального описания обменных эффектов определить правильно спиновое состояние электронной системы невозможно.

Решить проблему описания обменных и кулоновских корреляций из первых принципов, позволяет

подход на основе интегралов по траекториям, предложенный Фейнманом еще в шестидесятые годы прошлого века [30]. На первый взгляд, этот подход не сулит перспектив в приложениях, так как основан на математических объектах, трудно поддающихся прямому расчету. Интеграл по траекториям, за исключением некоторых простейших предельных случаев, еще более сложен для вычисления, чем обычные интегралы. Однако стремительный прогресс в вычислительной технике и достигнутые за последние годы успехи в развитии стохастических методов расчета (методов Монте-Карло) позволили решить проблему расчета интегралов по траекториям, не ограничиваясь предельными случаями. Хотя расчет и выполняется численно, а значит, должен воспроизводиться заново для каждого конкретного набора условий, универсальность развитых методов вполне компенсирует этот недостаток. Расчет выполняется непосредственно для смешанного квантового состояния, отвечающего заданной температуре. Метод случайных блужданий в пространстве виртуальных траекторий позволяет в течение одного сеанса расчетов охватить не одно, а, принципиально, все чистые квантовые состояния, причем вычислительные затраты автоматически распределяются пропорционально их вкладам в равновесные средние.

Метод интегралов по траекториям свободен от одноэлектронного приближения. Межэлектронные корреляции всех порядков, как кулоновские, так и обменные, описываются этим методом принципиально точно. Метод не содержит приближений теории среднего поля и каких-либо других упрощающих предположений относительно пространственных корреляций между частицами. Все взаимодействия описываются в явном виде.

2. ГАМИЛЬТониан

Исследуется модельная квантовая точка, состоящая из N неразличимых взаимодействующих нерелятивистских электронов со спином $s = 1/2$ в трехмерной анизотропной параболической потенциальной яме. Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{m_e}{2} (\omega_x^2 x_i^2 + \omega_y^2 y_i^2 + \omega_z^2 z_i^2) + \sum_{i < k}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}, \quad (1)$$

где e — элементарный заряд, а m_e — масса электрона, $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ — частоты квантов нормальных коле-

баний, задающие жесткость стенок потенциальной ямы $A_x \equiv m_e \omega_x^2, A_y \equiv m_e \omega_y^2, A_z \equiv m_e \omega_z^2$ в направлениях декартовых осей x, y и z, x_i, y_i, z_i — декартовы компоненты вектора \mathbf{r}_i, ∇_i^2 — оператор Лапласа, действующий на пространственные переменные \mathbf{r}_i волновой функции электронов. Модель (1) представляет собой обобщение модели [31–34] со сферически-симметричной потенциальной ямой на анизотропную. Эквипотенциальные поверхности удерживающего поля в (1) представляют собой концентрические эллипсоиды с отношением полуосей, равным $A_x^{-1/2} : A_y^{-1/2} : A_z^{-1/2}$. Объем каждого такого эллипсоида пропорционален произведению длин полуосей, $V \propto (A_x A_y A_z)^{-1/2}$.

В силу «мягкости» стенок потенциальной ямы, удерживающей электроны, границы квантовой точки размыты, и говорить об объеме квантовой точки можно только в условном смысле. Эффективный объем квантовой точки с мягкими стенками следует считать постоянным, если при изменении ее формы, т. е. при варьировании отношений между A_x, A_y и A_z , произведение $A_x A_y A_z$ остается неизменным.

В данной работе рассматриваются только потенциальные ямы в форме эллипсоидов вращения $A_x = A_y \neq A_z$. Каждую такую потенциальную яму удобно идентифицировать параметром анизотропии $\alpha = (A_x/A_z)^{1/2}$ и эффективным коэффициентом жесткости $A = (A_x A_y A_z)^{1/3}$. Потенциальным ямам с одинаковыми значениями A отвечают одинаковые эффективные объемы: $V \propto A^{-3/2}$. При $\alpha > 1$ яма имеет форму вытянутого эллипсоида вращения, а при $\alpha < 1$ — сплюснутого.

3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Статистическая сумма N электронов в удерживающем поле квантовой точки представляет собой след статистического оператора [35],

$$Z_e = \text{Tr} \left[\exp \left(-\beta \hat{H} \right) \right] = \sum_S \sum_{\{m_i\}} \sum_{\{\mathbf{r}_i\}} \langle S, \{m_i\}, \{\mathbf{r}_i\} | e^{-\beta \hat{H}} | S, \{m_i\}, \{\mathbf{r}_i\} \rangle, \quad (2)$$

где \hat{H} — оператор энергии, $\beta = 1/k_B T$ — обратная температура, k_B — постоянная Больцмана, S — собственное число оператора квадрата спина системы, $\{m_i\} = (m_1, m_2, \dots, m_N)$ — собственные числа одночастичного оператора проекции спина, $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ — собственные значения одночастичного оператора координат. Полнота и линейная

независимость базисных функций $\langle S, \{m_i\}, \{\mathbf{r}_i\} \rangle$ являются ключевым требованием корректного вычисления следа оператора (2) [36, 37]. Полный набор антисимметризованных волновых функций получается действием операторов симметрии Юнга [38]. Статистическая сумма неразличимых электронов в терминах интегралов по траекториям Фейнмана имеет вид [30, 33, 39]:

$$Z_e = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\ \times \int_V \dots \int_V \exp \left\{ - \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_i(j+1) - \mathbf{r}_i(j))^2 + \right. \\ \left. + \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^N w_e(\mathbf{r}_i(j)) + \frac{\beta}{M} \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l(j) - \mathbf{r}_k(j)|} \right\} \times \\ \times d\mathbf{r}_1(1) d\mathbf{r}_1(2) \dots d\mathbf{r}_i(j) d\mathbf{r}_i(j+1) \dots d\mathbf{r}_N(M-1) \times \\ \times d\mathbf{r}_N(M), \quad (3)$$

где M — уровень дискретизации траекторий, $w_e(\mathbf{r})$ — энергия взаимодействия с полем потенциальной ямы. Свободная энергия выражается через статистическую сумму $F = -k_B T \ln Z_e$ [40], а из свободной энергии по известным универсальным соотношениям [41] получаются любые равновесные термодинамические характеристики. Проблема существования и единственности предела в (3) обсуждалась в [42].

Разбиение на циклы сцепленных траекторий характеризуется многомерным индексом $\{\nu_i\} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$, в котором ν_i означает количество циклов, содержащих i сцепленных траекторий. В одном классе объединяются все перестановки, различающиеся только нумерацией вершин в графе перестановки [33, 43–49]. Комбинаторные весовые коэффициенты $\omega(\{\nu_i\})$ получаются суммированием,

$$\omega(\{\nu_i\}) \equiv \sum_{S=0,1/2}^{N/2} (2S+1) \omega_S(\{\nu_i\}), \\ \omega_S(\{\nu_i\}) = \sum_n^{\{\nu_i\}} \alpha_S(n),$$

где $\omega_S(\{\nu_i\})$ — сумма внутри класса перестановок $\{\nu_i\}$, причем $\alpha_S(n) = \pm 1$ в зависимости от знака n -й перестановки [33, 43, 45], если перестановка содержится в операторе симметрии Юнга $\hat{J}(S)$. Значения этих коэффициентов для $N = 2$ приведены в работах [49–51], для $N = 3$ — в [51], для $N = 5$ — в [43], для $N = 4$ и для $N = 6$ — в [33], для $N = 10$ — в [44].

Формализм, позволяющий вообще снять ограничения по N , развит в [44], а в последующих работах он апробирован на расчетах для плотной водородной плазмы [45, 46, 52–54], плотной гелиевой плазмы [55–57], электридов [58], плотного электронного газа [47, 48, 59], а также в исследовании общих закономерностей формирования спиновых состояний систем неразличимых фермионов [60, 61].

4. ВИРИАЛЬНЫЙ ЭСТИМАТОР В АНИЗОТРОПНОМ ПОЛЕ

Вириальный эстиматор кинетической энергии в общем случае системы, состоящей из N взаимодействующих электронов в удерживающем поле $w_e(\mathbf{r})$ и I одинаковых тяжелых («классических») частиц в удерживающем поле $w_q(\mathbf{r})$, имеет вид [33]

$$K_{vir} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left[- \sum_{i < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{r}_k(j)|} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^I |\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{R}_k| \frac{\partial u_{qe}(r)}{\partial r} \Big|_{r=|\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{R}_k|} \right] + \sum_{i < k=1}^I |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k| \frac{\partial u_{qq}(r)}{\partial r} \Big|_{r=|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|} \right\} + \\ + \frac{1}{2} \left[\sum_m \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(j) \cdot \nabla w_m^e(|\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{a}_m|)) + \sum_n \sum_{k=1}^I (\mathbf{R}_k \cdot \nabla w_n^q(|\mathbf{R}_k - \mathbf{b}_n|)) \right], \quad (4)$$

где $u_{qe}(r)$ — оператор взаимодействия электрона с классической частицей, $u_{qq}(r)$ — энергия взаимодействия двух классических частиц, \mathbf{R}_k — декартовы координаты k -й классической частицы. Удерживающее поле произвольной формы представлено в выражении (4) в виде комбинации центрально-симметричных полей силовых центров, локализованных в точках $\{\mathbf{a}_m\} = \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \dots$ и $\{\mathbf{b}_n\} = \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \dots$:

$$w_e(\mathbf{r}) = \sum_m w_m^e(|\mathbf{r} - \mathbf{a}_m|), \quad w_q(\mathbf{r}) = \sum_n w_n^q(|\mathbf{r} - \mathbf{b}_n|).$$

Запись вириального эстиматора в форме (4) предполагает вычисление векторных производных. Объем необходимых для их компьютерного расчета операций существенно сокращается, если удастся свести векторные производные к скалярным. С этой целью преобразуем «пристеночную» часть вириального эстиматора (4) к виду

$$\begin{aligned}
 W(\{\mathbf{r}_i(j)\}, \{\mathbf{R}_k\}) &= \\
 &= \sum_m \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{a}_m| \left. \frac{\partial w_m^e(r)}{\partial r} \right|_{r=|\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{a}_m|} + \\
 &\quad + \sum_n \sum_{k=1}^I |\mathbf{R}_k - \mathbf{b}_n| \left. \frac{\partial w_n^q(r)}{\partial r} \right|_{r=|\mathbf{R}_k - \mathbf{b}_n|} + \\
 &\quad + \sum_m \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\mathbf{a}_m \cdot \nabla w_m^e(|\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{a}_m|)) + \\
 &\quad + \sum_n \sum_{k=1}^I (\mathbf{b}_n \cdot \nabla w_n^q(|\mathbf{R}_k - \mathbf{b}_n|)). \quad (5)
 \end{aligned}$$

Выражение (5) получено с использованием тождества

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{r} \cdot \nabla w(|\mathbf{r} - \mathbf{b}|)) &= |\mathbf{r} - \mathbf{b}| \frac{\partial w(|\mathbf{r} - \mathbf{b}|)}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{b}|} + \\
 &\quad + (\mathbf{b} \cdot \nabla w(|\mathbf{r} - \mathbf{b}|)) \quad (6)
 \end{aligned}$$

как для классических частиц, так и для электронов. Достаточным условием обращения в нуль последних двух слагаемых в (5), содержащих векторные производные, является равенство нулю всех величин \mathbf{a}_m и \mathbf{b}_n . Это условие отвечает наличию единственного силового центра в начале координат, вокруг которого формируется сферически-симметричное поле, играющее роль стенки, удерживающей систему от распада. Суммирования по m и n в этом случае аннулируются, и формула (5) упрощается до выражения в скалярных производных:

$$\begin{aligned}
 W(\{\mathbf{r}_i(j)\}, \{\mathbf{R}_k\}) &= \\
 &= \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N r_i(j) \left. \frac{\partial w^e(r)}{\partial r} \right|_{r=r_i(j)} + \\
 &\quad + \sum_{k=1}^I R_k \left. \frac{\partial w^q(r)}{\partial r} \right|_{r=R_k}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Хотя в общем случае полей произвольной формы обойтись без векторных производных не удастся, для потенциальной ямы эллипсоидальной формы все еще можно получить выражение, содержащее только скалярные производные. Энергия взаимодействия с полем, представляющим «мягкую» стенку в форме эллипсоида, может быть записана в виде

$$\tilde{w}(\mathbf{r}) \equiv w(|\mathbf{A} \times \mathbf{r}|),$$

где \mathbf{A} — произвольная симметричная матрица размером 3×3 с собственными значениями $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. В силу симметрии матрицы \mathbf{A} существует такой поворот $\mathbf{r} = \mathbf{C} \times \mathbf{r}'$ в декартовой системе координат (\mathbf{C} —

матрица, составленная из ортонормированных собственных векторов \mathbf{A}), после которого \mathbf{A} становится диагональной матрицей $\mathbf{A}' = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{C}$ с элементами $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ на диагонали, имеющими смысл коэффициентов «растяжения» пространства в направлениях собственных векторов матрицы \mathbf{A} . В силу тождества $\mathbf{A} \times \mathbf{r} = \mathbf{C} \mathbf{A}' \times \mathbf{r}'$ и инвариантности модуля вектора относительно операции поворота \mathbf{C} справедливо тождество

$$|\mathbf{A} \times \mathbf{r}| = |\mathbf{A}' \times \mathbf{r}'| = |(\lambda_1 x', \lambda_2 y', \lambda_3 z')| = r'',$$

где $\mathbf{r}' = (x', y', z')$, $\mathbf{r}'' = \mathbf{A}' \times \mathbf{r}'$, а $r'' = |\mathbf{r}''|$. Поэтому поле, которое в координатах \mathbf{r}'' имеет сферически-симметричную форму $w(r'')$, в координатах $\mathbf{r} = \mathbf{C} \mathbf{A}'^{-1} \times \mathbf{r}''$ приобретает форму эллипсоида $w(|\mathbf{A} \times \mathbf{r}|)$ с осями, параллельными собственным векторам матрицы \mathbf{A} , и отношением полуосей, равным отношению обратных собственных чисел этой матрицы.

Обобщим выражение (5) на случай поля с эллипсоидальным профилем и силовым центром в начале координат ($\mathbf{a}_m = \mathbf{b}_n = 0$), записав комбинацию $|\mathbf{A} \times \mathbf{r}|$ вместо $|\mathbf{r}|$. Далее проведем замену пространственных переменных сначала на $\mathbf{r}' = \mathbf{C}^{-1} \times \mathbf{r}$ (при этом величины скалярных произведений в (5) не изменятся в силу инвариантности скалярного произведения относительно поворота), а затем на $\mathbf{r}'' = \mathbf{A}' \times \mathbf{r}'$. Поскольку последняя замена означает масштабное преобразование, сводящееся к растяжению в направлении осей координат с некоторым коэффициентом λ , а для каждой из компонент в скалярных произведениях в выражении (5) справедливо тождество вида

$$x'' \frac{\partial}{\partial x''} = \lambda x' \frac{\partial}{\partial (\lambda x')} = x' \frac{\partial}{\partial x'},$$

вид формулы (5) после такой замены не изменится:

$$\begin{aligned}
 W(\{\mathbf{r}_i(j)\}, \{\mathbf{R}_k\}) &= \\
 &= \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(j) \cdot \nabla w^e(|\mathbf{A} \times \mathbf{r}_i(j)|)) + \\
 &\quad + \sum_{k=1}^I (\mathbf{R}_k \cdot \nabla w^q(|\mathbf{A} \times \mathbf{R}_k|)) = \\
 &= \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i''(j) \cdot \nabla'' w^e(|\mathbf{r}_i''(j)|)) + \\
 &\quad + \sum_{k=1}^I (\mathbf{R}_k'' \cdot \nabla'' w^q(|\mathbf{R}_k''|)), \quad (8)
 \end{aligned}$$

где

$$\nabla'' = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x''} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y''} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z''}$$

— вектор-градиент в пространстве векторов \mathbf{r}'' , а \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} — единичные орты. Поскольку поля $w^e(|\mathbf{r}''|)$ и $w^q(|\mathbf{R}''|)$ в координатах \mathbf{r}'' , \mathbf{R}'' сферически-симметричны, в этих координатах справедливо тождество (6) и вытекающая из него запись вида (7):

$$\begin{aligned} W(\{\mathbf{r}_i(j)\}, \{\mathbf{R}_k\}) = & \\ = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N r_i''(j) \frac{\partial w^e(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_i''(j)} + & \\ + \sum_{k=1}^I R_k'' \frac{\partial w^q(r)}{\partial r} \Big|_{r=R_k''}. & \quad (9) \end{aligned}$$

Из последнего равенства следует, что в случае стенки с эллипсоидальным профилем вириальный эстиматор, так же как и в сферическом случае, может быть выражен через скалярные производные. При этом для численного расчета его «пристеночной» части $W(\{\mathbf{r}_i(j)\}, \{\mathbf{R}_k\})$ в правую часть формулы (9) следует подставлять масштабированные значения $\mathbf{r}'' = \mathbf{A}'\mathbf{C}^{-1} \times \mathbf{r}$ и $\mathbf{R}'' = \mathbf{A}'\mathbf{C}^{-1} \times \mathbf{R}$.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты выполнены для квантовых точек эллипсоидальной формы, содержащих два и три электрона. Равновесные значения квантовомеханических наблюдаемых рассчитывались методом Монте-Карло [62] численным усреднением в последовательности конфигураций виртуальных траекторий электронов $\{\mathbf{r}_i(j)\}$ и способов их сцепления $\{\nu_i\}$. Использовались марковские процессы длиной 10^{11} – 10^{12} шагов, охватывающие случайную выборку объемом до $5 \cdot 10^{11}$ виртуальных траекторий. Все расчеты выполнены с уровнем дискретизации $M = 640$. Энергия рассчитывалась с помощью вириального эстиматора. Параллельно рассчитывались равновесное значение спинового числа S и распределения электронной плотности. Полученные значения энергии контролировались сопоставлением с вычислениями на основе термодинамического и корреляционного эстиматоров [33]. Моделирование одного смешанного квантового состояния занимало несколько десятков часов компьютерного времени в расчете на одно ядро процессора.

5.1. Пространственная структура

Расчет пространственных распределений электронной плотности проводился на цилиндрической-симметричной сетке с осью симметрии, совпадающей с главной осью вращательной симметрии (осью z) удерживающего поля квантовой точки. Для построения картин распределений проводилось сглаживание интерполяцией между соседними ячейками сетки с последующей дискретизацией по уровням плотности. Дискретизация позволяет получить изображения поверхностей постоянной плотности (эквиповерхности) и таким образом более наглядно передать геометрию электронного облака.

В квантовых точках сплюснутой формы электронное облако образует фигуру, по форме близкую к внутренности тороида (рис. 1*a,b*). В плоском сечении видны два симметрично расположенные пятна, отвечающие повышенной плотности. Незаполненное пространство между ними — центральная область тороида. По мере трансформации к сферической форме потенциальной ямы (с ростом α) это пространство сужается. На рис. 1*г* показано то же распределение в плоском срезе, перпендикулярном главной оси эллипсоида вращения. В этом ракурсе оно имеет кольцеобразную форму. Чтобы получить достаточно контрастную картину низкой плотности в центре кольца, уровни дискретизации эквиповерхностей установлены здесь более высокими, чем на рис. 1*в*.

В потенциальной яме вытянутой формы (рис. 1*д,e*) электронное облако с ростом α распадается на два сгустка, разделенные областью пониженной плотности. Обращает на себя внимание вытянутость сгустков навстречу друг другу, несмотря на кулоновское отталкивание между электронами. Перекрытие волновых функций в этой области определяет обменные эффекты и спиновое состояние системы. С усилением анизотропии удерживающего поля электроны выдавливаются из области перекрывания, что с неизбежностью должно отразиться на спине системы. В менее жестком удерживающем поле форма электронного облака сохраняется, однако существенно меняется его размер. С уменьшением жесткости стенок в три раза электронное облако расширилось примерно в два раза.

Как и в случае двух электронов, электронное облако трех электронов в потенциальной яме сплюснутой формы принимает форму, близкую к тороиду (рис. 2*a-z*). Качественное различие наблюдается при переходе к вытянутым формам. Распад на три сгуст-

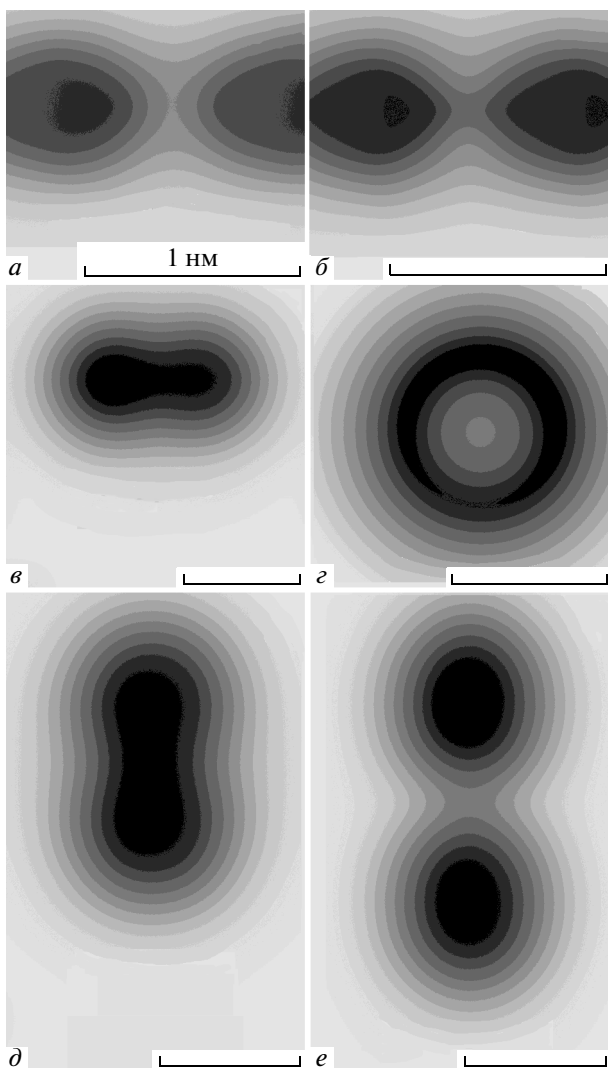


Рис. 1. Картины распределения электронной плотности в содержащих два электрона квантовых точках в форме эллипсоидов вращения с различной степенью нарушения сферической симметрии α : $a - 0.5$; $b - 0.6$; $в - 0.8$; $г - 0.8$ (вид в направлении главной оси эллипсоида вращения); $д - 1.2$; $e - 1.8$. Эффективная жесткость удерживающего поля $A = 2.4$ эВ/нм², температура 300 К. Изображены распределения в плоских срезах, проходящих через ось симметрии системы. На всех рисунках приведенный масштаб соответствует 1 нм

ка происходит здесь не сразу, а только при $\alpha > 1.5$ (рис. 2*д,е*). В квантовых точках с геометрией, отвечающей интервалу $1 < \alpha < 1.5$, наблюдается картина, представленная на рис. 2*д*: три электрона формируют два отдельных сгустка на противоположных концах потенциальной ямы и область повышен-

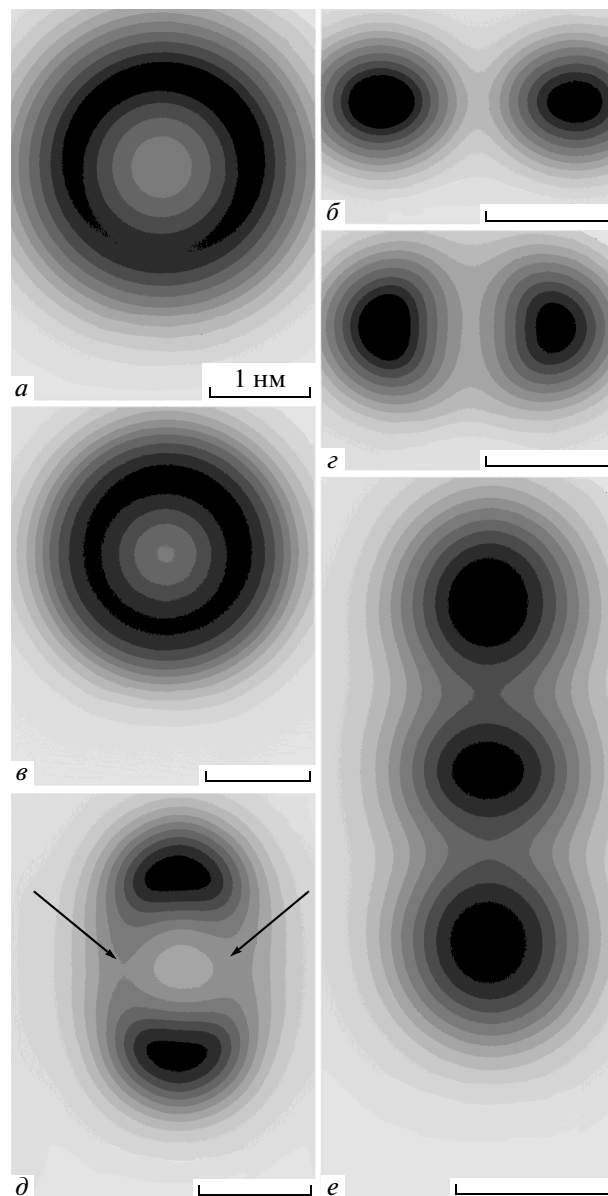


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для квантовых точек, содержащих три электрона, с $A = 2.0$ эВ/нм² и следующими значениями α : $a - 0.6$ (вид в направлении меридианной оси); $b - 0.6$; $в - 0.9$ (вид в направлении меридианной оси); $г - 0.9$; $д - 1.2$; $e - 1.6$

ной плотности на периферии, между этими сгустками (указана стрелками на рис. 2*д*). В противоположность распределению на рис. 2*е*, в самом центре потенциальной ямы наблюдается провал плотности: третий электрон не занимает положение в центре, а распределяется по периферии потенциальной ямы в области между двумя сгустками, формируя подо-

бие пояса, охватывающего потенциальную яму по экватору. Только в достаточно вытянутых квантовых точках, при $\alpha > 1.5$, происходит коллапс этой распределенной на периферии части электронного облака в компактный сгусток в центре (рис. 2e). Данная трансформация сопровождается минимумом величины спина и спиновой магнитной восприимчивости.

5.2. Энергия

Изотермическая работа, необходимая для изменения формы системы, определяется изменением ее свободной энергии. Тем не менее при умеренных температурах, когда энтропийная составляющая не играет ведущей роли, зависимость внутренней энергии от формы квантовой точки позволяет судить об упругости квантовой точки по отношению к изменению ее формы. Нарушение сферичности при неизменном объеме сопровождается увеличением площади поверхности. Поэтому повышение энергии при нарушении сферичности должно интерпретироваться как положительный знак поверхностного натяжения на границе квантовой точки и наоборот.

На рис. 3 представлены зависимости энергии эллипсоидальной квантовой точки, содержащей два электрона, от параметра анизотропии удерживающей потенциальной ямы при условии постоянства эффективного объема. Минимальное значение кинетической энергии (кривая 1) достигается в сферически-симметричной квантовой точке ($\alpha = 1$), при этом электростатическое взаимодействие между электронами (кривая 2) в сферически-симметричной квантовой точке, наоборот, максимально.

Глубина минимума кинетической энергии равна примерно 0.1 эВ, что составляет приблизительно $3k_B T$. Высота максимума на кривой энергии взаимодействия примерно в два раза выше, поэтому полная энергия (кривая 4) в точке, отвечающей сферической симметрии ($\alpha = 1$), проходит через максимум. Наличие этого максимума свидетельствует об относительной неустойчивости сферической формы в условиях мягких границ, а пониженная энергия как для сплюснутой, так и для вытянутой форм указывает на отрицательное поверхностное натяжение на границе системы, конечно, в том условном смысле, в котором вообще допустимо говорить о поверхностном натяжении в экстремально малых системах. Зависимости для трех электронов качественно повторяют тот же ход с минимумом кинетической энергии, максимумом энергии взаимодействия элект-

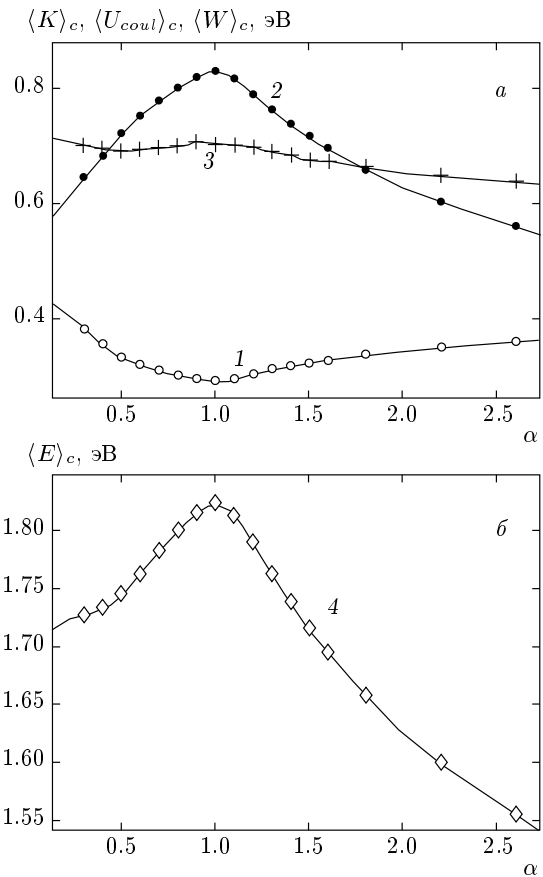


Рис. 3. Энергия квантовой точки в форме эллипсоида вращения, содержащей два электрона при температуре 300 К, как функция параметра сферической асимметрии эллипсоида α : 1 — равновесная кинетическая энергия электронов $\langle K \rangle_c$; 2 — энергия электростатического взаимодействия между электронами $\langle U_{coul} \rangle_c$; 3 — энергия взаимодействия электронов с удерживающим полем потенциальной ямы $\langle W \rangle_c$ (а); 4 — полная энергия квантовой точки (кинетическая + потенциальная) (б). Коэффициент жесткости стенок удерживающей потенциальной ямы $A = 0.6$ эВ/нм²

тронов и максимумом полной энергии для сферически-симметричных условий.

Из представленных зависимостей видно, что причиной падения полной энергии и обусловленного им отрицательного знака поверхностного натяжения является падение электростатического взаимодействия электронов в ямах как сплюснутой, так и вытянутой формы. Вариации кинетической энергии направлены в противоположную сторону, однако они слабее и не в состоянии скомпенсировать изменения электростатической энергии. Усиление электростатического взаимодействия указывает на увеличе-

ние области перекрывания волновых функций, которое неизбежно сопровождается увеличением энергетического зазора между синглетным ($S = 0$) и триплетным ($S = 1$) спиновыми состояниями. Если синглетное состояние обладает более низкой энергией, то при усилении перекрывания волновых функций его статистический вес растет, и при той форме зависимости энергии, которая представлена на рис. 3, в сферической квантовой точке следует ожидать более сильное спаривание спинов электронов, чем в эллипсоидальной.

5.3. Спин

Хотя оператор энергии нерелятивистских электронов не действует на спиновые переменные, энергия системы зависит от ее спинового состояния через перестановочную симметрию координатной части волновой функции. В зависимости от формы внешнего поля симметризация по перестановкам может приводить как к повышению, так и к понижению энергии системы. Различные типы перестановочной симметрии координатной части волновой функции обладают различной степенью комплементарности по отношению к различным конфигурациям удерживающего поля. В условиях термических флуктуаций наибольший статистический вес получают состояния с более низкой энергией. Эти состояния определяют равновесное значение спина. Таким образом вариации внешнего поля влияют через перестановочную симметрию на спин системы.

В терминах интегралов по траекториям различным типам перестановочной симметрии координатной части волновой функции отвечают различные способы разбиения траекторий на замкнутые циклы со своими комбинаторными весовыми коэффициентами $\omega_S(\{\nu_i\})$. Соотношения между $\omega_S(\{\nu_i\})$ с различными $\{\nu_i\}$ определяют, насколько данное спиновое состояние S «вписывается» во внешнее поле. Наоборот, каждому разбиению на циклы $\{\nu_i\}$ отвечает не одно спиновое состояние, а целое распределение по спиновым состояниям $\Gamma_{\{\nu_i\}}(S)$.

Под микросостоянием при расчете методом интегралов по траекториям понимается конкретное разбиение траекторий на циклы $\{\nu_i\}$ в комбинации с конкретным положением всех виртуальных траекторий в пространстве, $\{\mathbf{r}_i(j)\}$. Усреднением распределений $\Gamma_{\{\nu_i\}}(S)$ по микросостояниям получается распределение по спиновым состояниям для данного смешанного квантового состояния:

$$\Gamma(S) \equiv \langle \Gamma_{\{\nu_i\}}(S) \rangle_c,$$

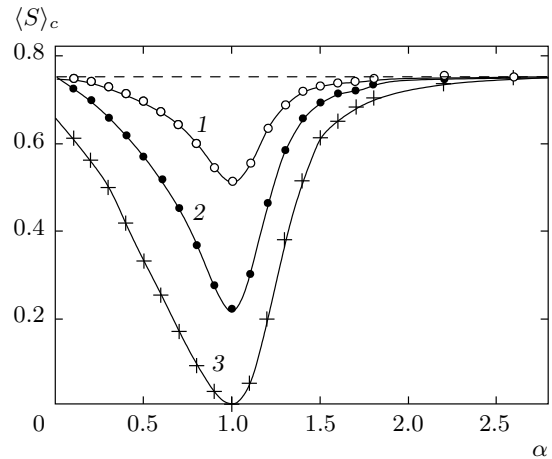


Рис. 4. Зависимость равновесного спинового числа в квантовой точке в форме эллипсоида вращения, содержащей пару электронов, при температуре 300 К от степени отклонения α от сферической симметрии для удерживающего поля различной эффективной жесткости A : 1 — 0.6 эВ/нм²; 2 — 1.2 эВ/нм²; 3 — 2.4 эВ/нм². Пунктир — предельное значение $\langle S \rangle_c = 3/4$, отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций

при этом собственное значение оператора квадрата спина системы равно $\hbar^2 S(S + 1)$ [36, 37]. Равновесное среднее значение спинового числа получается из $\Gamma(S)$ как

$$\langle S \rangle_c = \sum_{S=0,1/2}^{N/2} S \Gamma(S). \quad (10)$$

На рис. 4 изображены рассчитанные методом интегралов по траекториям зависимости равновесного значения спинового числа квантовых точек в форме эллипсоида вращения от степени анизотропии эллипсоида. Представленные кривые получены для различных значений коэффициента жесткости удерживающей потенциальной ямы. Спин системы имеет ярко выраженный минимум для сферической формы ($\alpha = 1$) и демонстрирует асимптотический выход на предельное значение $\langle S \rangle_c = 3/4$, отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций и равномерному (с учетом $2S + 1$ -кратного вырождения по собственному числу оператора проекции спина) распределению по спиновым состояниям, для предельно вытянутой ($\alpha \rightarrow \infty$) и предельно сплюснутой ($\alpha \rightarrow 0$) форм. Из зависимостей на рис. 4 видно, что сферическая форма квантовой точки оказывает на «спаривание» спинов сильное стимулирующее действие.

Термин «спаривание» по отношению к спинам следует понимать как дань наглядным представлениям, привычным в классической физике и привлекаемым для упрощенной интерпретации там, где это возможно. Расчет методом интегралов по траекториям не предполагает одноэлектронного приближения, а спин системы не рассматривается как результат сложения спинов «отдельных электронов». Имеет смысл только собственное значение оператора квадрата спина системы в целом.

Как можно видеть из рис. 4, положение минимума спинового числа не зависит от жесткости удерживающего поля и всегда соответствует сферической форме квантовой точки. Данное свойство не является самоочевидным. Оно наблюдается для двух электронов, но отсутствует, например, для трех электронов. Для систем с большими количествами частиц вопрос о наличии и положении экстремумов, которые можно было бы интерпретировать как «спаривание» спинов, остается открытым и требует конкретных вычислений. В отличие от положения минимума, его глубина существенно зависит от жесткости удерживающего поля и с усилением жесткости растет. На кривой 3 спин достигает своего минимального почти нулевого значения, отвечающего почти полному «спариванию» спинов.

Из данных по энергии, представленных в предыдущем разделе, следует, что более устойчивыми на фоне термических флуктуаций являются состояния электронов, захваченных в несферических потенциальных ямах с присущими им более высокими значениями спина. В матрице, содержащей ловушки разной формы, на фоне термических флуктуаций в первую очередь заполняться электронами будут несферические потенциальные ямы, и состояния с «неспаренными» спинами будут более вероятными. Поэтому в случае электронных пар для получения состояний с низкими значениями спина матрица не должна содержать ловушки асимметричной формы.

Представленные на рис. 5 зависимости спинового числа для квантовых точек, содержащих три электрона, по своей форме похожи на аналогичные кривые на рис. 4 и, на первый взгляд, могут восприниматься как ожидаемые, однако следует подчеркнуть, что само наличие минимума на этих зависимостях не является очевидным фактом, вытекающим из каких-либо общих принципов. Видно, что в условиях сильного нарушения сферической симметрии спин системы существенно выше своего значения в минимуме. В отличие от зависимостей для пары электронов (см. рис. 4), минимум спинового числа для трех электронов на рис. 5 смещен в сто-

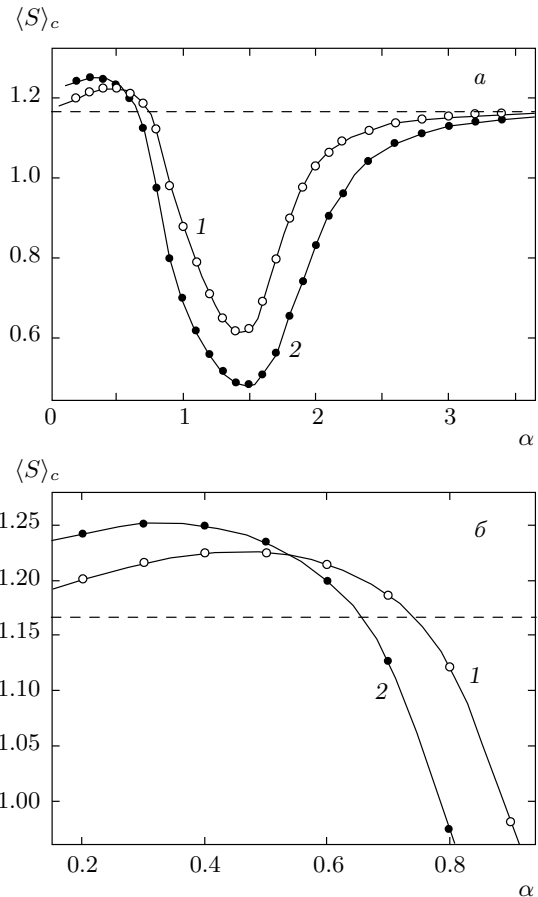


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для трех электронов (а) и область инверсии энергетических уровней в крупном масштабе (б): 1 — $A = 2.0$ эВ/нм²; 2 — 4.0 эВ/нм². Пунктир — предельное значение $\langle S \rangle_c = 7/6$, отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций

рону от сферических условий к значению $\alpha \approx 1.5$. Положение этого минимума слабо зависит от жесткости удерживающего поля.

В области $0.1 < \alpha < 0.7$, соответствующей квантовой точке в форме сплюснутого эллипсоида вращения, кривые на рис. 5 имеют небольшой, но уверенно различимый максимум со значением, превышающим предельное значение $\langle S \rangle_c = 7/6$ (пунктир), рис. 5б. Превышение равновесного значения спина в этом интервале условий над значением, отвечающим равновероятному, с учетом $2S+1$ -вырождения, распределению по спиновым состояниям, означает, что в потенциальной яме такой формы спиновое состояние $S = 3/2$ имеет более низкую энергию, чем состояние $S = 1/2$, т. е. основное квантовое состояние обладает здесь максимально возможным

спином. Таким образом, в квантовой точке, содержащей три электрона, сплюснутая форма способствует высоким значениям спина системы. Эффект проявляется в ограниченном диапазоне значений α . В сильно асимметричных условиях ($\alpha < 0.1$), отвечающих почти двумерному движению электронов, спин уменьшается и при $\alpha \rightarrow 0$ приближается к своему предельному значению $\langle S \rangle_c = 7/6$, однако сверху, а не снизу, как при $\alpha \rightarrow \infty$.

Зависимость энергии от спинового состояния представляет собой результат тонкого баланса между встречными факторами, зависящими от пространственных корреляций, взаимодействий между частицами и с внешним полем. Относительно малый энергетический зазор между спиновыми состояниями делает зависимость спина от деталей пространственных корреляций электронов в условиях квантовой точки сильной, а влияние обменных эффектов на ее спиновое состояние — определяющим. Температурные зависимости спина смешанного квантового состояния определяются характером распределения по энергии спиновых квантовых состояний. Если чистые квантовые состояния с высокими значениями спина имеют более высокую энергию, то при охлаждении спин должен понижаться и наоборот.

Зависимости для двух электронов на рис. 6 свидетельствуют о более низкой энергии синглетных ($S = 0$) состояний по сравнению с триплетными ($S = 1$) состояниями для любых α . При охлаждении здесь наблюдается «спаривание» спинов для квантовых точек как сплюснутой (рис. 6а), так и вытянутой (рис. 6б) формы. При понижении температуры спин асимптотически приближается к нулю, а при нагревании выходит на предельное значение $\langle S \rangle_c = 3/4$, отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций. В квантовой точке сплюснутой формы ($\alpha < 1$) уменьшение спина при охлаждении происходит несколько быстрее, чем в квантовой точке вытянутой формы ($\alpha > 1$). В первом случае спиновое число уменьшается на порядок при охлаждении примерно в три раза, а во втором — при понижении температуры примерно в десять раз. Это означает, что энергетический зазор между синглетным и триплетным состояниями для сплюснутых форм примерно в два раза меньше, чем для вытянутых. В соответствии с данными, представленными на рис. 4, сферической форме квантовой точки соответствует при прочих равных условиях минимальное значение спина, поэтому кривая температурной зависимости спина на рис. 6 располагается правее относительно всех кривых с $\alpha \neq 1$. Это означает, что «спаривание» спинов при охлаждении в сфери-

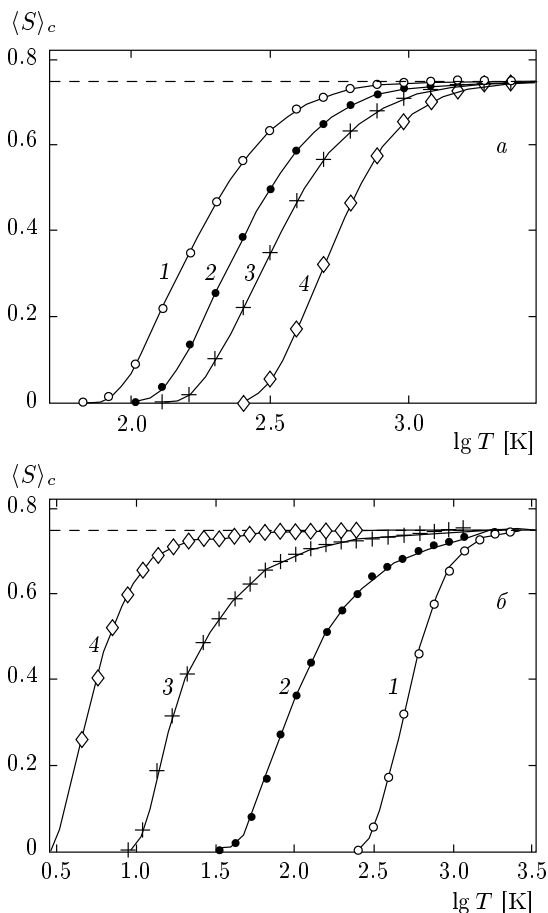


Рис. 6. Зависимости равновесного спинового числа электронной пары от температуры в квантовых точках в форме сплюснутого (а) и вытянутого (б) эллипсоидов вращения с различной степенью отклонения от сферической симметрии α : 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.6, 4 — 1.0 (а); 1 — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0, 4 — 2.5 (б). $A = 2.0$ эВ/нм²

ческих квантовых точках начинается раньше, чем в эллипсоидальных. Нарушение же сферической симметрии делает состояние спаренных спинов в системе двух электронов термически менее устойчивым.

Качественно иной характер температурной зависимости спина наблюдается для трех электронов (рис. 7). Температурный ход спина здесь разнонаправленный, в зависимости от формы квантовой точки: кривая 1, отвечающая квантовой точке в форме сильно сплюснутого эллипсоида, показывает, что при охлаждении вместо уменьшения наблюдается рост спинового числа, а кривые 3–5, отвечающие квантовым точкам в форме сферы и в форме вытянутого эллипсоида — уменьшение. В сферически-симметричной и вытянутой квантовых точ-

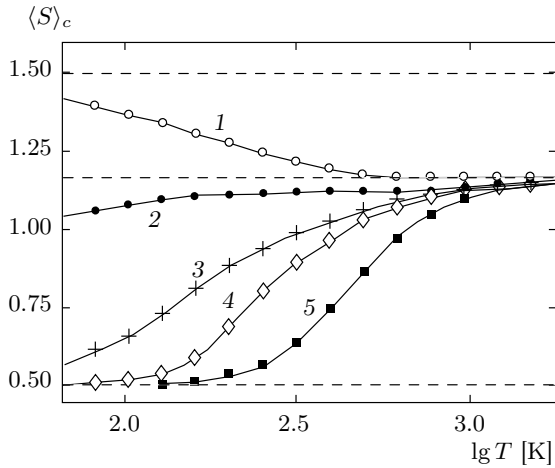


Рис. 7. То же, что на рис. 6, для трех электронов ($A = 2.0$ эВ/нм²) в квантовых точках с различной степенью нарушения сферической симметрии α : 1 — 0.4; 2 — 0.8; 3 — 0.9; 4 — 1.0; 5 — 1.5. Пунктирами отмечены минимальное $S_{min} = 0.5$, максимальное $S_{max} = 1.5$ и отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций $\langle S \rangle_c = 7/6$ значения

ках при охлаждении происходит частичное «спаривание» спинов, а в квантовых точках в форме сильно сплюснутого эллипсоида, при $\alpha < 0.7$, наоборот, рост спинового числа.

Разнонаправленный ход температурных зависимостей спина в квантовой точке с тремя электронами находится в согласии с данными на рис. 5. Обратный ход температурной зависимости спина (рост при охлаждении) соответствует области максимума на рис. 5 $0.1 < \alpha < 0.7$, для которой, как указывалось выше, имеет место инверсия энергетических уровней спиновых состояний.

5.4. Обмен

Обмен в фейнмановском квантовомеханическом представлении выражается в виде интегралов по траекториям, сцепленным в циклы, — обменных интегралов. Каждый обменный интеграл отвечает определенной перестановке координатных переменных и имеет в статистической сумме свой комбинаторный статистический вес $\omega(\{\nu_i\})$ [33, 43]. Суммирование перестановок в операторе симметрии Юнга проводится с учетом их знаков. Часть комбинаторных весовых коэффициентов $\omega(\{\nu_i\})$ имеет отрицательный знак. Роль обменных интегралов, учитываемых с отрицательным знаком, состоит в компенса-

ции состояний, запрещенных принципом квантовой механической неразличимости [36, 37].

Для фермионов со спином 1/2 существует однозначное соответствие между собственными функциями оператора квадрата спина и конкретными операторами Юнга [38]. Физическая причина зависимости распределения по спиновым состояниям $\Gamma(S)$ от температуры и внешних полей состоит в зависимости от этих факторов обменных интегралов. Ввиду частичной взаимной компенсации знакопеременных обменных интегралов корректное количественное описание распределения по спиновым состояниям сопряжено с повышенными требованиями к точности вычисления обменных интегралов и их весовых коэффициентов.

В данном разделе анализируются зависимости распределений $\Gamma(S)$ от формы квантовой точки и температуры, обусловленные вариациями обменных интегралов. Некоторые общие соображения о поведении обменных интегралов можно высказать еще до выполнения конкретных расчетов. Очевидно, что ввиду специфической функциональной зависимости высокотемпературных матричных элементов от температуры в выражении (3) повышение температуры сопровождается ростом относительных вкладов коротких траекторий. Так что в пределе $T \rightarrow \infty$ статистически весомые траектории сжимаются в точки (превращаются в «классические» частицы). Как следствие, быстро уменьшается конфигурационный объем, отвечающий сцепленным траекториям, и вместе с ним убывают относительные вклады обменных интегралов — выживает единственный интеграл по расплеченным траекториям. Вместе с нивелированием обмена распределение по спиновым состояниям в пределе высоких температур становится равновероятным и определяется только $2S + 1$ -вырождением по собственному числу оператора проекции спина. Статистические веса спиновых состояний $\Gamma(S)$ сводятся в этом пределе исключительно к комбинаторному весовому коэффициенту нулевой перестановки $\{\nu_i\} = N, 0, 0, \dots, 0$, равному единице, так как нулевая перестановка однократно входит в любой оператор симметрии Юнга. С учетом вырождения по проекции спина имеем

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Gamma(S) = (2S + 1) \left[\sum_{S=0,1/2}^{N/2} (2S + 1) \right]^{-1}.$$

В частности, в высокотемпературном пределе для двух электронов $\Gamma(0) = 1/4$, $\Gamma(1) = 3/4$, а для трех электронов $\Gamma(1/2) = 1/3$, $\Gamma(3/2) = 2/3$.

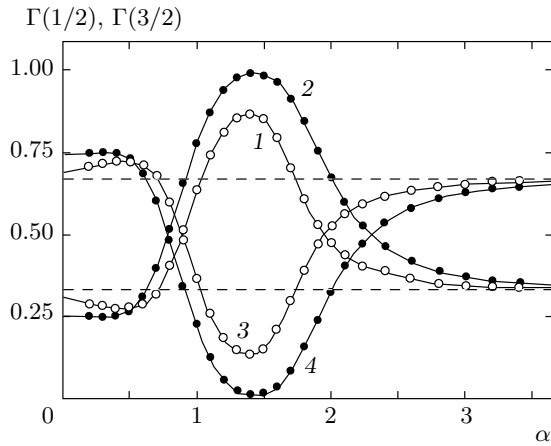


Рис. 8. Статистические веса спиновых состояний $S = 1/2$ (1, 2) и $S = 3/2$ (3, 4) при 300 К в квантовой точке в форме эллипсоида вращения, содержащей три электрона, в зависимости от степени анизотропии удерживающей потенциальной ямы и различной эффективной жесткости стенок: 1, 3 — $A = 2.0$ эВ/нм²; 2, 4 — $A = 4.0$ эВ/нм². Пунктир — предельные значения $\Gamma(1/2) = 1/3$, $\Gamma(3/2) = 2/3$, отвечающие отсутствию межэлектронных корреляций

Столь же определенного универсального предсказания в противоположном случае низкотемпературного предела $T \rightarrow 0$ сделать невозможно, так как поведение обменных интегралов в этих условиях кардинально зависит от конфигурации внешнего поля. В низкотемпературном пределе растут статистические веса длинных траекторий и вклад обменных интегралов увеличивается, однако растут эти вклады неодинаково быстро — в зависимости от того, насколько комплементарна топология каждого конкретного способа сцепления траекторий конфигурации действующего внешнего поля. Можно только утверждать, что конкуренция между ними с понижением температуры усиливается, и в пределе нулевой температуры выживает один из способов сцепления, а вместе с ним и единственное спиновое состояние, в которое соответствующий обменный интеграл входит с наибольшим комбинаторным весом. Результатом в пределе $T \rightarrow 0$ станет выживание единственного спинового состояния.

В случае двух электронов, в силу соотношения (10), статистический вес триплетного состояния $S = 1$ численно совпадает с равновесным значением спинового числа $\Gamma(1) = \langle S \rangle_c$, а $\Gamma(0) = 1 - \Gamma(1)$. Так что для двух электронов нет необходимости специально приводить кривые $\Gamma(1)$ — достаточно взгля-

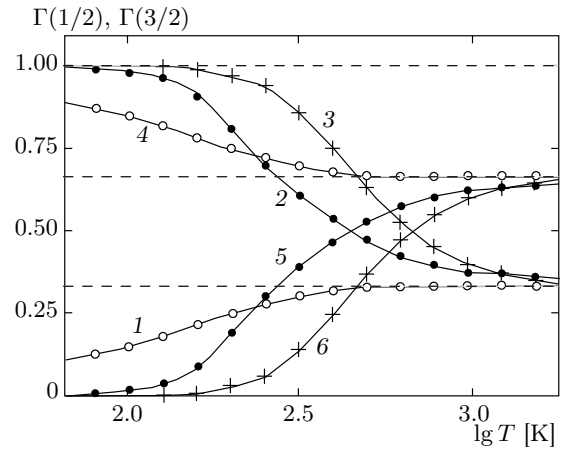


Рис. 9. Температурные зависимости статистических весов спиновых состояний $S = 1/2$ (1–3) и $S = 3/2$ (4–6) в квантовых точках в форме эллипсоида вращения, содержащих три электрона, с эффективной жесткостью удерживающего поля $A = 2.0$ эВ/нм² и различной степенью анизотропии потенциальной ямы α : 1, 4 — 0.2; 2, 5 — 1.0; 3, 6 — 1.5

нуть на графики $\langle S \rangle_c$ (см. рис. 4, 6). Для трех электронов такого совпадения нет, поэтому соответствующие рассчитанные кривые приведены на рис. 8, 9.

В случае двух электронов возможны два способа распределения нумерованных траекторий по циклам: 1) траектории расцеплены ($\{\nu_i\} = 2, 0$) и 2) траектории сцеплены ($\{\nu_i\} = 0, 1$). Комбинаторный коэффициент интеграла по траекториям, соответствующего первому случаю, равен $\omega(2, 0) = 1.0$, а второго — $\omega(0, 1) = -0.5$. Первый способ сцепления несет синглетное и триплетное спиновые состояния с весовыми коэффициентами соответственно 0.25 и 0.75. Второй способ — с весовыми коэффициентами -0.5 и $+1.5$ [49, 50, 56, 58, 59, 61]. В высокотемпературном пределе «выживает» первый интеграл (расцепленные траектории). При конечных температурах результат формируется в виде баланса между вкладами обоих интегралов.

Гораздо труднее предсказать результат такого сложения для трех и более электронов. Для трех электронов существуют три способа разбиения на циклы: 1) все траектории расцеплены ($\{\nu_i\} = 3, 0, 0$) с комбинаторным весом $\omega(3, 0, 0) = +1.0$; 2) две траектории сцеплены, а одна свободна ($\{\nu_i\} = 1, 1, 0$) с комбинаторным весом $\omega(1, 1, 0) = -2.0$ и 3) все три траектории сцеплены в единый цикл ($\{\nu_i\} = 0, 0, 1$) с комбинаторным весом $\omega(0, 0, 1) = +1.0$ [51]. Каждый из способов сцепления несет свое распределение по

спиновым состояниям. Баланс между соответствующими этим способам сцепления обменными интегралами определяет спин смешанного квантового состояния. Ниже приводятся результаты компьютерного расчета.

Как можно видеть из приведенного выше рис. 4, статистический вес триплетного состояния, $\Gamma(1)$, минимален для сферической квантовой точки и растет при нарушении сферической симметрии. В достаточно жестком удерживающем поле (кривая 3) даже при относительно высокой температуре (300 К) триплетное состояние полностью отсутствует и квантовая точка сохраняет на фоне термических флуктуаций синглетное состояние $S = 0$. Из данных на рис. 6 видно, что при нагревании квантовая точка непрерывно переходит из почти чистого синглетного состояния в смешанное квантовое состояние, состоящее на $1/4$ из синглетного и на $3/4$ из триплетного. Охлаждение здесь при любой степени анизотропии в форме квантовой точки сопровождается переходом в чистое синглетное квантовое состояние. Это говорит о том, что энергия синглетного состояния здесь всегда ниже.

Более сложное спиновое поведение демонстрирует квантовая точка, содержащая три электрона. Как и в случае двух электронов, статистический вес состояния с максимальным спином, $\Gamma(3/2)$, проходит при варьировании формы квантовой точки через минимум (см. рис. 8), однако его положение смещено относительно точки, отвечающей сферической симметрии ($\alpha = 1$), в область вытянутых форм и располагается около $\alpha = 1.5$. Температурные зависимости статистических весов (см. рис. 9) в высокотемпературном пределе $T \rightarrow \infty$ асимптотически приближаются к своим предельным значениям, пропорциональным $2S + 1$, а именно, $\Gamma(1/2) \rightarrow 1/3$, $\Gamma(3/2) \rightarrow 2/3$. В противоположном предельном случае $T \rightarrow 0$ в зависимости от формы квантовой точки эти зависимости имеют разнонаправленный ход: квантовая точка сплюснутой формы ($\alpha = 0.2$, кривая 1) переходит полностью в состояние с максимальным спином $\Gamma(1/2) \rightarrow 0$, $\Gamma(3/2) \rightarrow 1$, а сферическая ($\alpha = 1.0$, кривая 2) и вытянутая ($\alpha = 1.5$, кривая 3), наоборот, переходят целиком в состояние с минимальным спином $\Gamma(1/2) \rightarrow 1$, $\Gamma(3/2) \rightarrow 0$.

Этот ход кривых $\Gamma(S)$ полностью согласуется с данными, приведенными выше на рис. 5: переход в состояние с высоким значением спина при охлаждении происходит в области значений параметра α , отвечающей превышению равновесного спинового числа над его предельным значением (левее $\alpha = 0.7$), что, как уже отмечалось, указывает на более низ-

кую энергию состояния с высоким значением спина.

Общая характеристика спиновых состояний квантовой точки, содержащей три электрона, выглядит следующим образом. Если, последовательно увеличивая α , двигаться от сильно сплюснутых форм к вытянутым, то в области около $\alpha \approx 0.5$ высокое по спину состояние обладает более низкой энергией. С увеличением α энергетический зазор между спиновыми состояниями уменьшается, а при $\alpha \approx 0.7$ достигает нулевого значения и меняет знак — энергия состояния с малым спином становится более низкой (инверсия энергетических уровней). Далее уровень, отвечающий состоянию с минимальным спином $S = 1/2$, остается внизу, а энергетический зазор между спиновыми состояниями увеличивается вплоть до точки $\alpha \approx 1.5$, где он начинает уменьшаться, при $\alpha > 1.5$ энергии обоих состояний практически выравниваются и квантовая точка переходит к равновероятному по спиновым состояниям распределению с учетом $2S + 1$ -вырождения. Таким образом, в квантовой точке сплюснутой формы с параметром анизотропии $\alpha \approx 0.5$ максимальной устойчивостью обладает состояние с $S = 3/2$, а в квантовой точке вытянутой формы с $\alpha > 1.5$ наиболее устойчиво состояние $S = 1/2$. В то время как в квантовых точках, содержащих два электрона, синглетное состояние всегда по энергии ниже триплетного, в квантовых точках, содержащих три электрона, состояние с низким значением спина может обладать как более низкой, так и более высокой энергией в зависимости от формы квантовой точки.

5.5. Магнитная восприимчивость

Начальная спиновая парамагнитная восприимчивость, в согласии с общей флуктуационной теоремой [40], выражается через средний квадрат магнитного момента [33]:

$$\kappa(N) = \left. \frac{\partial \langle \mu_H \rangle_c}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e^2 k_B T} \times \sum_{S=1,1/2}^{N/2} \Gamma(S) \langle M_S^2 \rangle_S = \frac{\langle \mu_H^2 \rangle_c}{k_B T}, \quad (11)$$

где $\mu_H = -(e\hbar/m_e)M_\Sigma$ — собственное значение оператора проекции магнитного момента на направление магнитного поля \mathbf{H} , а M_Σ — квантовое число оператора проекции спина системы на направление магнитного поля,

$$\langle M_{\Sigma}^2 \rangle_S = \frac{2}{2S+1} \sum_{M_{\Sigma}=1,1/2}^{M_{\Sigma}=S} M_{\Sigma}^2$$

— средний квадрат квантового числа M_{Σ} в спиновом состоянии S при $H = 0$, $-e/m_e$ — спиновое гиромагнитное отношение, μ_0 — магнитная постоянная.

В частности, для двух электронов

$$\Gamma(1) = \Gamma(0) \times 0 + \Gamma(1) \times 1 = \langle S \rangle_c.$$

Поэтому спиновая магнитная восприимчивость пары электронов пропорциональна равновесному значению спинового числа:

$$\kappa(2) = \frac{2\mu_0 e^2 \hbar^2}{3m_e^2 k_B T} \langle S \rangle_c. \quad (12)$$

Для трех электронов

$$\kappa(3) = \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{3m_e^2 k_B T} \left[\frac{1}{4} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{5}{4} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right]. \quad (13)$$

Как видно из выражения (11), спиновая парамагнитная восприимчивость зависит от температуры явно (пропорциональна $1/T$) и через $\Gamma(S)$, а также через $\Gamma(S)$ зависит от формы квантовой точки. В частности, в предельном случае отсутствия межэлектронных корреляций, который достигается в сильно сферически-асимметричных квантовых точках, для двух электронов $\langle S \rangle_c = 3/4$ и

$$\kappa(2) = \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{2m_e^2 k_B T},$$

а для трех электронов

$$\kappa(3) = \frac{11}{12} \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e^2 k_B T}.$$

Глубокий минимум $\langle S \rangle_c$ при $\alpha = 1$ (см. рис. 4) является причиной низкой спиновой магнитной восприимчивости $\kappa(2)$ сферически-симметричной системы. Чтобы получить представление, насколько сильно убывает магнитная восприимчивость в условиях сферической формы, на рис. 10 применен логарифмический масштаб. Глубина минимума при $\alpha = 1$ сильно зависит от жесткости удерживающего поля. Для $A = 2.4$ эВ/нм² она составляет почти три порядка.

При понижении температуры величина $\kappa(2)$, согласно выражению (12), может расти за счет температуры в знаменателе и убывать за счет уменьшения $\langle S \rangle_c$ из-за «спаривания» спинов. В результате наложения этих встречных факторов зависимость $\kappa(2)$ от температуры проходит через максимум, положение которого при прочих равных условиях зависит от формы квантовой точки. Как можно видеть

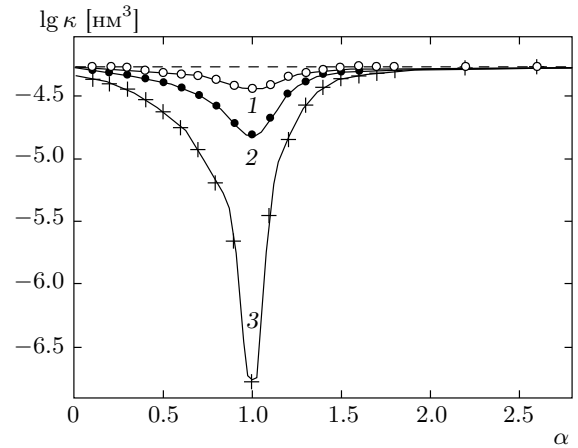


Рис. 10. Спиновая магнитная восприимчивость квантовых точек в форме эллипсоида вращения, содержащих два электрона, при 300 К в зависимости от степени нарушения сферической симметрии. Эффективная жесткость удерживающего поля A : 1 — 0.6 эВ/нм²; 2 — 1.2 эВ/нм²; 3 — 2.4 эВ/нм². Пунктир — предельное значение, отвечающее отсутствию межэлектронных корреляций

из сравнения температурных зависимостей, нарушение сферической симметрии как в сторону сплюснутых (рис. 11а), так и в сторону вытянутых (рис. 11б) форм сопровождается сильным сдвигом характерного максимума в сторону низких температур и его увеличением. Температурный сдвиг в квантовых точках с умеренной анизотропией может достигать одного-двух порядков. Сферически-симметричной квантовой точке соответствует самый низкий максимум, а его положение отвечает самой высокой температуре. С учетом разного масштаба вертикальных осей на рис. 11а и рис. 11б видно, что магнитная восприимчивость вытянутых форм примерно на порядок превышает магнитную восприимчивость сплюснутых. Из представленных данных следует, что спиновая магнитная восприимчивость электронной пары в квантовой точке чрезвычайно чувствительна к ее форме, что может быть использовано для лабораторного зондирования квантовых точек магнитными измерениями.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные компьютерным моделированием данные свидетельствуют об определяющей роли обменных пространственных корреляций в формировании спина смешанных квантовых

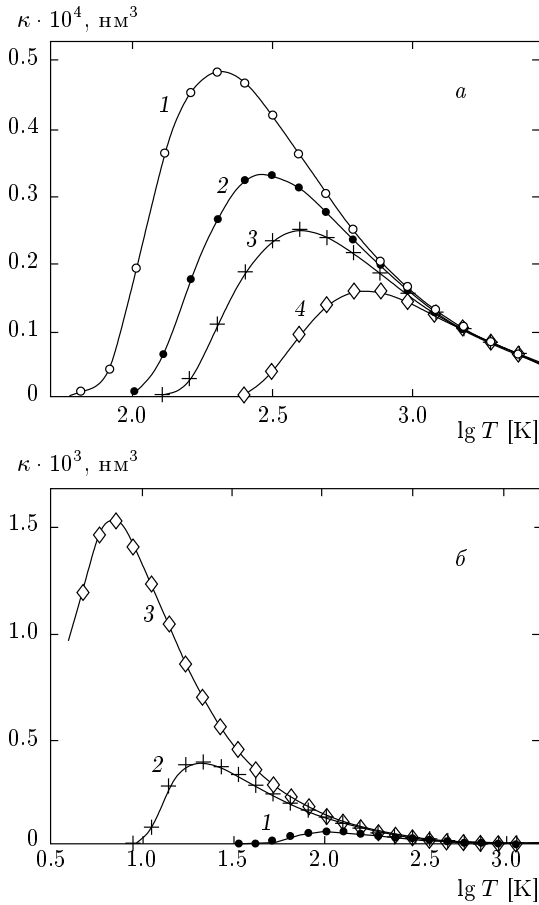


Рис. 11. Температурные зависимости спиновой магнитной восприимчивости квантовых точек в форме эллипсоида вращения с эффективной жесткостью удерживающего поля $A = 2.0$ эВ/нм², содержащих два электрона, для различной степени нарушения сферической симметрии α : 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.6, 4 — 1.0 (а); 1 — 1.5, 2 — 2.0, 3 — 2.5 (б)

состояний электронов в квантовых точках наноскопических размеров. Энергия спиновых состояний является результатом сложения встречных факторов, зависящих от перестановочной симметрии состояния. Меньший, по сравнению с электронными оболочками в атомах, энергетический зазор между спиновыми состояниями усиливает в квантовых точках зависимость спина от деталей в пространственных корреляциях электронов. Эти обстоятельства накладывают повышенные требования к точности описания обмена. Интегралы по траекториям Фейнмана позволяют развить на их основе количественную теорию, отвечающую этим требованиям.

В зависимости от формы удерживающего поля, электронное облако в квантовых точках принимает форму тороида или системы линейно расположенных сгустков. На границе двух режимов наблюдается интенсивное «спаривание» спинов и уменьшение спиновой магнитной восприимчивости. Если в случае двух электронов граница между первым и вторым режимами отвечает сферически-симметричным условиям, то в системе трех электронов существует промежуточный режим, при котором электронное облако принимает форму двух симметрично расположенных сгустков с кольцеобразным облаком между ними. Коллапс кольца в компактный сгусток при усилении анизотропии удерживающего поля сопровождается частичным «спариванием» спинов электронов.

В квантовых точках в форме сплюснутого эллипсоида вращения, содержащих три электрона, наблюдается инверсия энергетических уровней спиновых состояний — состояние с более высоким значением спина приобретает более низкую энергию. По всей видимости, еще более сложную картину смещений энергетических уровней спиновых состояний при варьировании формы квантовой точки следует ожидать в системах с большими количествами электронов.

При охлаждении квантовой точки, содержащей два электрона, «спаривание» спинов наблюдается как для сплюснутой, так и для вытянутой формы. Нарушение сферичности квантовой точки сопровождается торможением «спаривания». В противоположность этому, в системе трех электронов охлаждение, в зависимости от формы квантовой точки, может сопровождаться как уменьшением так и увеличением спина.

Спиновая парамагнитная восприимчивость квантовой точки, содержащей два электрона, минимальна для сферической формы удерживающей потенциальной ямы. Глубина минимума растет с увеличением жесткости удерживающего поля и может составлять несколько порядков величины. Температурная зависимость восприимчивости имеет характерный ярко выраженный максимум, положение и высота которого зависят от формы удерживающей потенциальной ямы. С изменением сферической симметрии квантовой точки как к вытянутым, так и сплюснутым формам максимум растет и смещается к низким температурам.

Из характера поведения внутренней энергии при варьировании формы следует отрицательный знак поверхностного натяжения на границе квантовой точки в том условном смысле, в каком понятие по-

верхностного натяжения применимо к наноскопическим системам. Эффект обусловлен характером изменения кулоновской энергии взаимодействия электронов и ослаблен противоположно направленным изменением кинетической энергии.

Метод интегралов по траекториям применительно к квантовым точкам демонстрирует свою высокую работоспособность. На его основе удается развить принципиально точный подход и довести расчеты до конкретных численных результатов, не прибегая к приближениям теории среднего поля и одноэлектронному приближению, принципиально точно описать обменную симметрию с учетом спиновой переменной и пространственных корреляций всех порядков. Хотя в данной работе представлены результаты для относительно небольших по числу частиц систем, потенциал развитого здесь стохастического метода позволяет, оставаясь на том же уровне принципиально точного подхода и используя достигнутый уровень современной вычислительной техники, выполнить аналогичные расчеты и для систем с большими количествами электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. И. Алферов, ФТП **32**, 3 (1998).
2. R. C. Ashoori, Nature **379**, 413 (1996).
3. M. A. Kastner, Phys. Today **46**, 24 (1993).
4. B. Meurer, D. Heitmann, and K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **68**, 1371 (1992).
5. K. Bourzac, Nature **493**, 283 (2013).
6. M. Nan, X. Gao, J. Su, and S. Nie, Nature Biotechnol. **19**, 631 (2001).
7. А. Н. Именков, Н. М. Колчанова, П. Кубат и др., ФТП **35**, 375 (2001).
8. W. Porod, C. S. Lent, G. H. Bernstein et al., Int. J. Electronics **86**, 549 (1999).
9. M. Kabir and K. J. Van Vliet, Phys. Rev. B **85**, 054431 (2012).
10. И. С. Любутин, К. В. Фролов, ЖЭТФ **120**, 693 (2001).
11. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **143**, 141 (2013).
12. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
13. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, ed. by P. Gülich and H. A. Goodwin, Springer, (2004), p. 233.
14. K. B. Pandeya, R. Singh, C. Prakash, and J. S. Baijal, Sol. St. Comm. **64**, 801 (1987).
15. Sh. Ohkoshi, K. Imoto, Yo. Tsunobuchi et al., Nature Chem. **3**, 564 (2011).
16. Iu. Gudyma and A. Maksymov, Appl. Opt. **51**, C55 (2012).
17. S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski et al., Appl. Phys. Lett. **95**, 043303 (2009).
18. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, Письма в ЖЭТФ **90**, 580 (2009).
19. T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne et al., Nature Comm. **3**, Article number 938 (2012).
20. V. Faramarzi, C. Raimondo, F. Reinders et al., Appl. Phys. Lett. **99**, 233104 (2011).
21. V. Meded, A. Bagrets, K. Fink et al., Phys. Rev. B **83**, 245415 (2011).
22. K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 201902 (2007).
23. N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz et al., Nature Mater. **8**, 813 (2009).
24. N. Baadji and S. Sanvito, Phys. Rev. Lett. **108**, 217201 (2012).
25. О. Г. Шакирова, Д. Ю. Наумов, В. А. Далецкий, Л. Г. Лавренова, Междунар. ж. прикл. и фундамент. исслед. **11**, 108 (2011).
26. D. M. Ceperley and E. Manousakis, J. Chem. Phys. **115**, 10111 (2001).
27. Sh. Miura and J. Tanaka, J. Chem. Phys. **120**, 2160 (2004).
28. M. B. Sevryuk, J. P. Toennies, and D. M. Ceperley, J. Chem. Phys. **133**, 064505 (2010).
29. J. Jung and J. E. Alvarellos, J. Chem. Phys. **118**, 10825 (2003).
30. Р. П. Фейнман, А. Р. Хиббс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).
31. Ю. Е. Лозовик, С. Ю. Волков, ФТТ **45**, 345 (2003).
32. M. Bonitz, P. Ludwig, H. Baumgartner et al., Phys. Plasmas **15**, 055704 (2008).
33. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **144**, 804 (2013).

34. С. В. Шевкунов, ДАН **451**, 271 (2013).
35. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
36. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
37. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).
38. Г. Вейль, *Теория групп и квантовая механика*, Мир, Москва (1983).
39. Р. П. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1978).
40. T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New York (1956).
41. Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин, *Термодинамика, статистическая физика и кинетика*, Наука, Москва (1972).
42. Ф. А. Березин, *Метод вторичного квантования*, Наука, Москва (1986).
43. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **118**, 36 (2000).
44. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **121**, 1098 (2002).
45. С. В. Шевкунов, ДАН **382**, 615 (2002).
46. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **127**, 696 (2005).
47. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **130**, 105 (2006).
48. С. В. Шевкунов, ДАН **409**, 176 (2006).
49. С. В. Шевкунов, Матем. моделирование **22**, 79 (2010).
50. С. В. Шевкунов, Матем. моделирование **2**, 3 (1990).
51. С. В. Шевкунов, ТВТ **29**, 45 (1991).
52. С. В. Шевкунов, ДАН **414**, 472 (2007).
53. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **132**, 453 (2007).
54. С. В. Шевкунов, ТВТ **28**, 1 (1990).
55. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **139**, 769 (2011).
56. С. В. Шевкунов, Физика плазмы **36**, 960 (2010).
57. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulation **7**, 205 (1991).
58. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulation **7**, 249 (1991).
59. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **133**, 25 (2008).
60. С. В. Шевкунов, Ж. выч. матем. и матем. физики **43**, 1825 (2003).
61. С. В. Шевкунов, ДАН **369**, 43 (1999).
62. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).